

明細書

半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造にあたっては、処理室内に付着した膜を除去するクリーニング工程がある。このクリーニング工程において、付着した膜と反応するガスを用いてセルフクリーニングさせ、装置のダントンタイムを低減し、稼働率を向上させることは公知である。また、クリーニング後、 SiO_2 膜や SiF_4 膜をプリコートし、その後 SiO_2 膜や SiF_4 膜を成膜する方法(特許文献1「従来の技術」の欄参照)や、クリーニング後、CF膜やa-C膜をプリコートし、その後CF膜を成膜する方法(特許文献1「発明の実施の形態」の欄参照)も知られている。

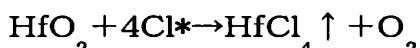
[0003] 特許文献1:特開平10-144667号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来においては、High-k膜のセルフクリーニング法は確立されていない。ここで、High-k膜とは、高誘電率絶縁膜のことであり、 SiO_2 よりも高い誘電率を持ち、誘電率が10～100程度のもので、 HfO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Al_2O_3 等が含まれる。

[0005] High-k膜が処理室内に付着した場合のクリーニング方法として、処理室内に ClF_3 ガスを導入し、High-k膜と反応させ、熱分解によりエッチングする方法が考えられる。例えばHigh-k膜が HfO_2 の場合の化学反応式は次の通りである。



ここで、*はプラズマにより活性化された活性種であることを示す。

[0006] しかしながら、このような方法においては、400° C～500° C程度の高温でないとエッチングできず、処理室内部を構成する材料(例えばAl)に損傷を与えたり、これを溶かしてしまうため、実際にはクリーニングが困難であった。

[0007] 本発明の第1の目的は、処理室内の温度を低く抑えつつ、セルフクリーニングができる半導体装置の製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、処理室内に付着したHigh-k膜を効果的に除去することができる半導体装置の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明の第1の特徴とするところは、処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコート後の前記処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、前記反応物質を、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜と実質的に反応させることなく、前記プリコート膜と反応させて、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去する半導体装置の製造方法にある。

[0009] 好ましくは、成膜工程では、High-k膜の成膜を行う。また、好ましくは、High-k膜は、Hfを含む膜である。また、好ましくは、Hfを含む膜は、 HfO_2 又はHfシリケート膜である。また、好ましくは、プリコート膜は、Siを含む膜である。また、好ましくは、Siを含む膜は、 SiO_2 、Si又はSiCからなる群から選択される少なくとも1種類の膜である。また、好ましくは、クリーニング工程で用いる反応物質は、F又はClを含む。また、好ましくは、クリーニング工程で用いる反応物質は、F又はClを含むガスをプラズマにより活性化させて得た活性種、あるいはF又はClを含むガスとArとの混合ガスをプラズマにより活性化させて得た活性種である。また、好ましくは、クリーニング工程で用いる反応物質は、活性化されたF又はClである。また、好ましくは、クリーニング工程では、クリーニング温度を100° C以上400° C以下の範囲内の温度とする。また、好ましくは、処理室内部にはAl製の部材が存在する。また、好ましくは、処理室はコールドウォールタイプである。

[0010] 本発明の第2の特徴とするところは、処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコート後の処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、前記成膜工程で前記

処理室内に付着した膜のエッティングレートよりも、前記プリコート膜のエッティングレートの方が高くなるようにして、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

好ましくは、プリコート膜のエッティングレートは、成膜工程で処理室内に付着した膜のエッティングレートの数倍以上である。

[0011] 本発明の第3の特徴とするところは、基板処理室内にHigh-k膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコートした処理室内で基板に対してHigh-k膜の成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、クリーニング温度を、前記反応物質が前記処理室内に付着したHigh-k膜とは実質的に反応せず、前記プリコート膜と反応する程度の温度とすることにより、前記処理室内に付着したHigh-k膜を前記プリコート膜ごと除去する半導体装置の製造方法にある。

[0012] 本発明の第4の特徴とするところは、基板処理室内にHigh-k膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、前記プリコートした処理室内で基板に対してHigh-k膜の成膜を行う工程と、前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、前記クリーニング工程では、クリーニング温度を100° C以上400° C以下の範囲内の温度とすることを特徴とする半導体装置の製造方法にある。

さらに好ましくは、クリーニング温度を100° C以上200° C以下の範囲内の温度とする。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る第1の実施形態に用いた基板処理装置を示す断面図である。

[図2]本発明に係る第1の実施形態における半導体装置の製造工程を示すフローチャートである。

[図3]本発明の第1の実施形態に用いた基板処理装置を示し、(a)はプリコート後の処理室の状態を示す断面図、(b)はHigh-k膜成膜後の処理室の状態を示す断面図である。

[図4]本発明に係る第1の実施形態におけるリモートプラズマの界面への影響を示す

断面図である。

[図5]本発明に係る第2の実施形態に用いた基板処理装置を示す概略図である。

[図6]本発明に係る第2の実施形態において、MOCVD成膜と改質のプロセスを示すシーケンス図である。

[図7]本発明に係る第3の実施形態に用いた基板処理装置を示す概略図である。

[図8]本発明に係る第3の実施形態において、MOCVD成膜と改質のプロセスを示すシーケンス図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 次に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

[0015] 第1の実施形態：

図1は第1の実施形態に用いた基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

処理室1は、内部にヒータユニット18を有するコールドウォールタイプのもので、ヒータユニット18の上部にサセプタ2が設けられている。サセプタ2上に処理対象である基板が載置される。このサセプタ2の上方には多数の孔8を有するシャワー・ヘッド6が設けられている。このシャワー・ヘッド6には、成膜ガスを供給する原料供給管5と、クリーニングガスを供給するクリーニングガス供給管13aと、プリコートガスを供給するプリコートガス供給管15と、酸素ガスを供給する酸素ガス供給管17とが接続されており、成膜ガス、クリーニングガス、プリコートガス又は酸素ガスをシャワー・ヘッド6からシャワー状に処理室1内へ噴出させることができるようになっている。クリーニングガス供給管13aにはリモートプラズマユニット11が接続され、このリモートプラズマユニット11により活性化されたArとF又はArとClとが処理室1に供給される。また、処理室1の下部中央には排気口7aが接続されている。

なお、処理室1の内壁はAl、サセプタ2はSiC、 Al_2O_3 又はAlN、シャワー・ヘッド6はAl、ヒータユニット18はSUS(ステンレス鋼)又はAlNから構成されている。

[0016] 次に上記基板処理装置を用いて半導体装置を製造する方法について、図1乃至図4を参照しながら説明する。

図2は、半導体装置を製造するためのフローチャートである。まず、ステップS10に

において、未だ成膜が行われていない図1に示す状態の処理室1の内部に、プリコートガス供給管15からSiH₄又はSi₂H₆を、酸素ガス供給管17からO₂ガスを導入し、CVD法により処理室1の内部に薄くSiO₂又はSi膜をプリコートしておく。

プリコート条件としては、温度は500～600°C、圧力は100～10000Pa、SiH₄又はSi₂H₆のガス流量は0.1～10SLM、O₂のガス流量は0.1～10SLMとし、SiO₂又はSi膜の膜厚は500～1000Åとするのが好ましい。

[0017] 図3(a)はプリコート後の処理室1内部の状態を示す。処理室1の内壁、サセプタ2、シャワー・ヘッド6及びヒータユニット18等に均一にプリコート膜30が形成されている。

[0018] 次のステップS12においては、処理室1内に基板を搬入してサセプタ2上に基板を載置し、原料供給管5から原料ガスを導入し、CVD法またはALD法により基板上にHigh-k膜の成膜を行う。原料ガスとしては、例えば有機液体原料であるHf[OC(CH₃)₂CH₂OCH₃]₄ (以下、Hf-(MMP)₄と略す、但し、MMP:1メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ) (ハフニウムを含む有機金属原料)を気化させたガスを用い、例えばHfO₂膜又はHfシリケート膜を成膜する。

High-k膜の成膜条件としては、温度は300～500°C、圧力は50～200Pa、Hf-(MMP)₄のガス流量は0.01～0.5sccm、HfO₂膜又はHfシリケート膜は2～5nmとするのが好ましい。基板上にHigh-k膜を成膜後、基板を処理室1より搬出する。

[0019] 図3(b)はHigh-k膜を成膜し、基板を搬出した後の処理室1内部の状態を示す。処理室1の内壁、サセプタ2、シャワー・ヘッド6及びヒータユニット18等に形成されたプリコート膜30上にHigh-k膜31が均一に形成されている。

なお、High-k膜とは、高誘電率絶縁膜のことであり、SiO₂よりも高い誘電率を持ち、誘電率が10～100程度のもので、HfO₂、ZrO₂、La₂O₃、Pr₂O₃、Al₂O₃等が含まれ、原料にはそれぞれの金属元素を含む有機金属原料を用いることにより成膜させることができる。

[0020] 次のステップS13においては、処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚(約50～100nm)、すなわち、パーティクルを発生させる程度の膜厚に達したか否かを判定する。このステップS13において、処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚に達したと判定された場合は、次のセルフクリーニングステップS14に移行する。処理室1内に堆

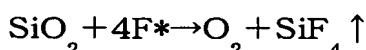
積した膜厚が限度膜厚に達していないと判定された場合は、ステップS12に戻り、新たな基板に対してHigh-k膜の成膜を行い、処理室1内に堆積した膜厚が限度膜厚に達するまで基板へのHigh-k膜の成膜を繰り返す。

[0021] 次のステップS14においては、処理室1内のセルフクリーニングを行う。セルフクリーニングを行うときには、クリーニングガスとして、F又はClを含むガスとして、ClF₃又はNF₃ガスを、Arガス(プラズマ着火用ガス)と一緒にクリーニングガス供給管13aから導入し、リモートプラズマユニット11でプラズマにより活性化させて反応物質としてのF*又はCl*を発生させて(*は励起状態のものを表す)、処理室1の内部に導入する。

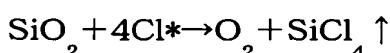
クリーニング条件としては、温度は100～400° C、好ましくは100～200° C、圧力は50～200Pa、ClF₃又はNF₃のガス流量は0.5～2SLM、Arのガス流量は0.5～2SLMとし、リモートプラズマ発生中の出力(電力)は、5kWで行うことが好ましい。

[0022] 図4に示すように、リモートプラズマユニット11で活性化されたF*又はCl*は、High-k膜31を通過し、SiO₂又はSiからなるプリコート膜30と反応し、プリコート膜30がバラバラに剥がれるため、その上部にあるHigh-k膜をも一緒に取り除くことができる。

即ち、リモートプラズマで発生したF*又はCl*は、High-k膜とは実質的に反応することなくHigh-k膜を通過し、プリコート膜30との界面において、プリコート膜と反応することにより、すなわち、



又は、



の反応により、SiO₂又はSi膜が崩壊する。

ここで、F*又はCl*によるSiO₂又はSi膜のエッティングレートは1～10nm/分であるのに対し、F*又はCl*によるHigh-k膜のエッティングレートは0.5nm/分以下であり、クリーニング条件によっては、High-k膜がごく僅かにエッティングされることもある。

しかしながら、その場合であっても、High-k膜のエッティングレートは、SiO₂膜又はSi膜のエッティングレートの1/20～1/2以下であり、SiO₂又はSi膜が集中的にエッティングされることとなる。

リモートプラズマを用いる場合は、高温を必要とせず、100° C以上400° C以下

であれば、F*又はCl*をHigh-K膜と実質的に反応させることなく、プリコート膜と反応させることができるために、処理室1の内部への影響も少ない。

[0023] 次のステップS16においては、ガス供給管15又は17より導入した不活性ガスであるN₂ガスで処理室1内のバージを行い、処理室1内部に残留したクリーニングガスや、クリーニング時に生成された物質やクリーニングにより剥がれたプリコート膜粒子やHigh-k膜粒子を排出する。

そして、次のステップS18において、次工程があるか否かを判定し、次工程がある場合はステップS10へ戻り、次工程がない場合は処理を終了する。

[0024] 第2の実施形態：

図5は、第2の実施形態に用いた基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

この第2の実施形態は、MOCVD法による成膜と膜の改質処理を繰り返す成膜法によりアモルファス状態のHfO₂膜を形成する場合に本発明を適用したものである。

図5に示すように、処理室1内に、上部開口がサセプタ2によって覆われた中空のヒータユニット18が設けられる。ヒータユニット18の内部にはヒータ3が設けられ、ヒータ3によってサセプタ2上に載置される基板4を加熱するようになっている。サセプタ2上に載置される基板4は、例えば半導体シリコンウェハ、ガラス基板等である。

[0025] 処理室1外に基板回転ユニット12が設けられ、基板回転ユニット12によって処理室1内のヒータユニット18を回転して、サセプタ2上の基板4を回転できるようになっている。基板4を回転させるのは、後述する成膜工程、改質工程における基板への処理を基板面内において素早く均一に行うためである。

[0026] また、処理室1内のサセプタ2の上方に多数の孔8を有するシャワーへッド6が設けられる。このシャワーへッド6には、プリコートガスを供給するプリコートガス供給管15と、成膜ガスを供給する原料供給管5と、改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニングガスを活性化させて得るラジカルを供給するラジカル供給管13とが共通に接続されて、プリコートガス、成膜ガス又はラジカルをシャワーへッド6からシャワー状に処理室1内へ噴出できるようになっている。ここで、シャワーへッド6は、プリコート工程で処理室1内に供給するプリコートガスと、成膜工程で基板4に供給する成膜ガス

と、改質工程で基板4に供給する改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニング工程で処理室1内に供給するクリーニングガスを活性化させて得るラジカルとをそれぞれ供給する同一の供給口を構成する。

[0027] 処理室1外に、プリコートガスの供給源であるプリコートガス供給ユニット32と、プリコートガスの供給量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ33と、バルブ34とが設けられる。プリコートガス供給管15には、プリコートガス供給ユニット32、マスフローコントローラ33及びバルブ34が接続され、処理室1内をプリコートする工程で、バルブ34を開くことにより処理室1内にプリコートガスを供給するようになっている。プリコートガスは、前述した第1の実施形態と同様に、 SiH_4 又は Si_2H_6 である。

[0028] また、処理室1外に、成膜原料としての有機液体原料を供給する成膜原料供給ユニット9と、成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての液体流量制御装置28と、成膜原料を気化する気化器29とが設けられる。また、非反応ガスとしての不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニット10と、不活性ガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ46が設けられる。成膜原料としては $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ などの有機材料を用いる。また、不活性ガスとしては Ar 、 He 、 N_2 などを用いる。成膜原料ユニット9に設けられた原料ガス供給管5bと、不活性ガス供給ユニット10に設けられた不活性ガス供給管5aとを一本化して、シャワーへッド6に接続される原料供給管5が設けられる。原料供給管5は、基板4上に HfO_2 膜を形成する成膜工程で、シャワーへッド6に成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給するようになっている。原料ガス供給管5b、不活性ガス供給管5aにはそれぞれバルブ21、20が設けられ、これらのバルブ21、20を開閉することにより、成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスの供給を制御することが可能となっている。

[0029] また、処理室1外に、ガスをプラズマにより活性化させて反応物としてのラジカルを形成するプラズマ源となる反応物活性化ユニット(リモートプラズマユニット)11が設けられる。成膜工程で形成した HfO_2 膜を改質する改質工程で用いる2次原料としてのラジカルは、原料として有機材料を用いる場合は、例えば酸素含有ガス(O_2 、 N_2O 、 NO 等)を活性化して得る酸素ラジカル(O^*)が良い。これは酸素ラジカルにより、 HfO_2 膜形成直後にCやHなどの不純物除去処理を効率的に実施できるからである。ま

た、成膜工程で処理室1内に付着したHfO₂膜を除去するクリーニング工程で用いるラジカルは、ClF₃又はNF₃を活性化して得るラジカル(Cl*, F*など)が良い。改質工程において、酸素含有ガス(O₂, N₂O, NO等)をプラズマにより活性化して生成した酸素ラジカル雰囲気で、膜を酸化させる処理をリモートプラズマ酸化処理(RPO [remote plasma oxidation]処理)といふ。

[0030] 反応物活性化ユニット11の上流側には、ガス供給管37が設けられる。このガス供給管37には、酸素含有ガス、例えば酸素(O₂)を供給する酸素供給ユニット47、プラズマを発生させるガスであるアルゴン(Ar)を供給するAr供給ユニット48、及びフッ化塩素(ClF₃)又はフッ化窒素(NF₃)を供給するClF₃供給ユニット49が、供給管52、53、54を介して接続されて、改質工程で使用するO₂とAr、及びクリーニング工程で使用するClF₃又はNF₃を反応物活性化ユニット11に供給するようになっている。酸素供給ユニット47、Ar供給ユニット48、及びClF₃供給ユニット49には、それぞれのガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ55、56、57が設けられている。供給管52、53、54にはそれぞれバルブ58、59、60が設けられ、これらのバルブ58、59、60を開閉することにより、O₂ガス、Arガス、及びClF₃(又はNF₃)の供給を制御することが可能となっている。

[0031] 反応物活性化ユニット11の下流側には、シャワーへッド6に接続されるラジカル供給管13が設けられ、改質工程又はクリーニング工程で、シャワーへッド6に酸素ラジカル(O*)又は塩素ラジカル(Cl*)(又はフッ素ラジカル(F*))を供給するようになっている。また、ラジカル供給管13にはバルブ24が設けられ、バルブ24を開閉することにより、ラジカルの供給を制御することが可能となっている。

[0032] 処理室1に排気口7aが設けられ、その排気口7aは除害装置(図示せず)に連通する排気管7に接続されている。排気管7には、成膜原料を回収するための原料回収トラップ16が設置される。この原料回収トラップ16は、成膜工程と改質工程とに共用で用いられる。前記排気口7a及び排気管7で排気ラインを構成する。

[0033] また、原料ガス供給管5b及びラジカル供給管13には、排気管7に設けた原料回収トラップ16に接続される原料ガスバイパス管14a及びラジカルバイパス管14b(これらを単に、バイパス管14という場合もある)がそれぞれ設けられる。原料ガスバイパス管

14a及びラジカルバイパス管14bには、それぞれバルブ22、23が設けられる。これらのバルブの開閉により、成膜工程で処理室1内の基板4に成膜ガスを供給する際は、改質工程で使用するラジカルのリモートプラズマユニット11からの供給は停止させずに処理室1をバイパスするようラジカルバイパス管14b、原料回収トラップ16を介して排気しておく。また、改質工程で基板4にラジカルを供給する際は、成膜工程で使用する成膜ガスの気化器29からの供給は、停止させずに反応室1をバイパスするよう原料ガスバイパス管14a、原料回収トラップ16を介して排気しておく。

[0034] そして、処理室1内で基板4上に HfO_2 膜を形成する成膜工程と、成膜工程で形成した HfO_2 膜中の特定元素であるC、H等の不純物を反応物活性化ユニット11を用いたプラズマ処理により除去する改質工程とを、前記バルブ20～24の開閉等を制御することにより、連続的に複数回繰り返すように制御する制御装置25が設けられている。

[0035] 次に上述した構成の基板処理装置を用いて、半導体装置を製造する手順について説明する。この手順には、プリコート工程、基板に対して高品質な HfO_2 膜を堆積する工程、クリーニング工程が含まれる。また、基板に対して高品質な HfO_2 膜を堆積する工程には、昇温工程、成膜工程、ページ工程、改質工程が含まれる。

[0036] まず、供給管15に設けられたバルブ34を開き、プリコートガス供給ユニット32から供給した SiH_4 又は Si_2H_6 ガスをマスフローコントローラ33で流量制御して、未だ成膜処理が行われていない処理室1に導入し、CVD法により処理室1の内部に薄く SiO_2 又はSi膜をプリコートしておく(プリコート工程)。なお、プリコート膜として SiO_2 膜を用いる場合は、同時に供給管52に設けられたバルブ58、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、酸素供給ユニット47から供給した O_2 ガスをマスフローコントローラ55で流量制御して処理室1内に導入する。このとき、反応物活性化ユニット11は作動させず、 O_2 ガスは活性化させることなく供給する。

[0037] 次に、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4を基板回転ユニット12により回転させながら、ヒータ3に電力を供給して基板4の温度を300～500°Cに均一に加熱する(昇温工程)。基板4の搬送時や基板加熱時は、不活性ガス供給管5aに設けられたバルブ20を開けて、Ar、He、 N_2 などの

不活性ガスを常に流しておくとパーティクルや金属汚染物の基板4への付着を防ぐことができる。

[0038] 昇温工程終了後、成膜工程に入る。成膜工程では成膜原料供給ユニット9から供給したHf—(MMP)₄を、液体流量制御装置28で流量制御し、気化器29へ供給して気化させる。原料ガス供給管5bに設けられたバルブ21を開くことにより、気化した原料ガスをシャワーへッド6を介して基板4上へ供給する。このときも、バルブ20を開いたままにして、不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス(N₂など)を常に流して、成膜ガスを攪拌させるようにする。成膜ガスは不活性ガスで希釈すると攪拌しやすくなる。原料ガス供給管5bから供給される成膜ガスと、不活性ガス供給管5aから供給される不活性ガスとは原料供給管5で混合され、混合ガスとしてシャワーへッド6に導かれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上へシャワー状に供給される。

[0039] この混合ガスの供給を所定時間実施することにより、基板4上に基板との界面層(第1の絶縁層)としてのHfO₂膜を形成する。この間、基板4は回転しながらヒータ3により所定温度(成膜温度)に保たれるので、基板面内にわたり均一な膜を形成できる。次に、原料ガス供給管5bに設けられたバルブ21を閉じて、原料ガスの基板4への供給を停止する。なお、この際、原料ガスバイパス管14aに設けられたバルブ22を開き、成膜ガスを原料ガスバイパス管14aで処理室1をバイパスして排気し、気化器29からの成膜ガスの供給を停止しないようにする。液体原料を気化して、気化した原料ガスを安定供給するまでには時間がかかるので、気化器29からの成膜ガスの供給を停止させずに、処理室1をバイパスするように流しておくと、次の成膜工程ではバルブにより流れを切換えるだけで、直ちに成膜ガスを基板4に供給できる。

[0040] 成膜工程終了後、ページ工程に入る。ページ工程では、処理室1内を不活性ガスによりページして残留ガスを除去する。なお、成膜工程ではバルブ20は開いたままにしてあり、処理室1内には不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス(N₂など)が常に流れているので、バルブ21を閉じて原料ガスの基板4への供給を停止すると同時にページが行われることになる。

[0041] ページ工程終了後、改質工程に入る。改質工程はRPO(remote plasma oxidation)処理)によって行う。改質工程では、供給管53に設けられたバルブ59を開き、Ar供

給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管52に設けられたバルブ58を開き、酸素供給ユニット47から供給したO₂をマスフローコントローラ55で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、O₂を活性化する。これにより酸素ラジカルが生成される。ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、反応物活性化ユニット11から2次原料としての酸素ラジカルを含むガスを、シャワーヘッド6を介して基板4上へ供給する。この間、基板4は回転しながらヒータ3により所定温度(成膜温度と同一温度)に保たれているので、成膜工程において基板4上に形成されたHfO₂膜よりC、H等の不純物を素早く均一に除去できる。

[0042] その後、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を閉じて、酸素ラジカルの基板4への供給を停止する。なお、この際、ラジカルバイパス管14bに設けられたバルブ23を開くことにより、酸素ラジカル(O*)を含むガスを、ラジカルバイパス管14bで処理室1をバイパスして排気し、反応物活性化ユニット11からの酸素ラジカル(O*)を含むガスの供給を停止しないようとする。酸素ラジカル(O*)は生成から安定供給するまでに時間がかかるので、反応物活性化ユニット11からの酸素ラジカル(O*)を含むガスの供給を停止させずに、処理室1をバイパスするように流しておくと、次の改質工程では、バルブにより流れを切替えるだけで、直ちに酸素ラジカル(O*)を含むガスを基板4へ供給できる。

[0043] 改質工程終了後、再びページ工程に入る。ページ工程では、処理室1内を不活性ガスによりページして残留ガスを除去する。なお、改質工程でもバルブ20は開いたままにしており、処理室1内には不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス(N₂など)が常に流れているので、酸素ラジカルの基板4への供給を停止すると同時にページが行われる。

[0044] ページ工程終了後、再び成膜工程に入り、原料ガスバイパス管14aに設けられたバルブ22を閉じて、原料ガス供給管5bに設けられたバルブ21を開くことにより、成膜ガスをシャワーヘッド6を介して基板4上へ供給し、再びHfO₂膜を、前回の成膜工程で形成した薄膜上に堆積する。

[0045] 以上のような成膜工程→ページ工程→改質工程→ページ工程を複数回繰り返すサイクル処理を図6に示す成膜シーケンス図を用いて分かりやすく説明する。
すなわち、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1) $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ を希釈 N_2 と共に処理室1内に $\Delta M t$ 秒間導入する。

(2) その後、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ の導入を停止すると、処理室1内が希釈 N_2 により $\Delta I t$ 秒間ページされる。

(3) 処理室1内のページ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に $\Delta R t$ 秒間導入する。この間も希釈 N_2 は導入され続けている。

(4) リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈 N_2 により $\Delta I t$ 秒間ページされる。

(5) この(1)から(4)までのステップ(1cycle)を、膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまで(n cycle)繰り返す。なお、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマ酸素の代わりに、アルゴン、又は窒素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマアルゴン又はリモートプラズマ窒素を用いるようにしてもよい。

[0046] 以上のような、成膜工程→ページ工程→改質工程→ページ工程を複数回繰り返すサイクル処理により、 CH 、 OH の混入が極めて少ない所定膜厚の HfO_2 薄膜を形成することができる。

[0047] なお、成膜工程と、改質工程は、略同一温度で行うのが好ましい(ヒータの設定温度は変更せずに一定とすることが好ましい)。これは、温度変動を生じさせないことにより、シャワーヘッドやサセプタ等の周辺部材の熱膨張によるパーティクルが発生にくくなり、また、金属部品からの金属の飛び出し(金属汚染)を抑制できるからである。

所定膜厚の HfO_2 薄膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

[0048] 所定膜厚の HfO_2 薄膜の基板4への形成を、所定枚数の基板に対し繰り返し行った

後、処理室1内に堆積した膜の膜厚が限度膜厚(約50~1000nm)達したところで、クリーニング工程に入る。クリーニング工程では、供給管53に設けられたバルブ59を開き、Ar供給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して、反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管54に設けられたバルブ60を開き、ClF₃供給ユニット49から供給したClF₃をマスフローコントローラ57で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、ClF₃を活性化させる。これにより塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)が生成される。塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)を発生させた後、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)をシャワーHEAD6を介して処理室1の内部に導入する。リモートプラズマで活性化されたF*又はCl*は、HfO₂膜とは実質的に反応することなくHfO₂膜を通過し、SiO₂又はSiからなるプリコート膜と反応し、プリコート膜がバラバラに剥がれるため、その上部にあるHfO₂膜をも一緒に取り除くことができる。その後、ページ工程により処理室1内に残留したクリーニングガスや、クリーニング時に生成された生成物やクリーニングにより剥がれた物質を取り除く。

[0049] 第3の実施形態:

次に本発明の第3の実施形態について説明する。

この第3の実施形態は、シリコンを含んだ金属酸化物であるシリケート膜を成膜する際、MOCVD法による成膜と膜の改質処理を繰り返す成膜法に本発明を適用したものである。

図7は第3の実施形態に用いた基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。

図5の第2の実施形態と異なるのは原料ガス供給系だけであり、その他の部分は同一なので、ここでは基板処理装置の原料ガス供給系のみ説明することとする。

[0050] 処理室1内のサセプタ2の上方に多数の孔8を有するシャワーHEAD6が設けられる。このシャワーHEAD6には、プリコートガスを供給するプリコートガス供給管15と、成膜ガスを供給する原料供給管5と、改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニングガスを活性化させて得るラジカルを供給するラジカル供給管13とが共通に接続

されて、プリコートガス、成膜ガス又はラジカルをシャワーへッド6からシャワー状に処理室1内へ噴出できるようになっている。ここで、シャワーへッド6は、プリコート工程で処理室1内に供給するプリコートガスと、成膜工程で基板4に供給する成膜ガスと、改質工程で基板4に供給する改質ガスを活性化させて得るラジカルやクリーニング工程で処理室1内に供給するクリーニングガスを活性化させて得るラジカルとをそれぞれ供給する同一の供給口を構成する。

[0051] 処理室1外に、プリコートガスの供給源であるプリコートガス供給ユニット32と、プリコートガスの供給量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ33と、バルブ34とが設けられる。プリコートガス供給管15には、プリコートガス供給ユニット32、マスフローコントローラ33及びバルブ34が接続され、処理室1内をプリコートする工程で、バルブ34を開くことにより処理室1内にプリコートガスを供給するようになっている。プリコートガスは、前述した第1及び第2の実施形態と同様に、 SiH_4 又は Si_2H_6 である。

[0052] また、処理室1外に、第1の成膜原料としての有機液体原料を供給する第1成膜原料供給ユニット9aと、第1の成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての第1液体流量制御装置28aと、第1の成膜原料を気化する第1気化器29aとが設けられる。また、第2の成膜原料としての有機液体原料を供給する第2成膜原料供給ユニット9bと、第2の成膜原料の液体供給流量を制御する流量制御手段としての第2液体流量制御装置28bと、第2の成膜原料を気化する第2気化器29bとが設けられる。また、非反応ガスとしての不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニット10と、不活性ガスの供給流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ46が設けられる。

[0053] 第1の成膜原料としては金属を含む液体原料である $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ などの有機材料を用いる。第2の成膜原料ガスとしては、 $\text{Si}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ (以下、 $\text{Si}-(\text{MMP})_4$ と略す)などの有機材料を用いる。また、不活性ガスとしては Ar 、 He 、 N_2 などを用いる。

[0054] 第1成膜原料供給ユニット9aに設けられた第1原料ガス供給管5bと、第2成膜原料供給ユニット9bに設けられた第2原料ガス供給管5cと、不活性ガス供給ユニット10に

設けられた不活性ガス供給管5aとを一本化して、シャワーHEAD6に接続される原料供給管5が設けられる。なお、不活性ガス供給管5aはマスフローコントローラ46よりも下流側で枝分かれしており、第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5cにそれぞれ接続されている。

[0055] 原料供給管5は、基板4上にHfシリケート膜を形成する成膜工程で、シャワーHEAD6に成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給するようになっている。第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5c、枝分かれした一方の不活性ガス供給管5a、枝分かれした他方の不活性ガス供給管5aには、それぞれバルブ21a、21b、20a、20bが設けられ、これらのバルブ21a、21b、20a、20bを開閉することにより、成膜ガスと不活性ガスとの混合ガスの供給を制御することが可能となっている。

[0056] また、第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5cには、排気管7に設けられた原料回収トラップ16に接続される原料ガスバイパス管14aが設けられる。原料ガスバイパス管14aは第1原料ガス供給管5b、第2原料ガス供給管5cのそれぞれに配管されており、その下流側で一本化されている。第1原料ガス供給管5bに接続された原料ガスバイパス管14a、第2原料ガス供給管5cに接続された原料ガスバイパス管14aには、それぞれバルブ22a、22bが設けられている。これらのバルブの開閉により、成膜工程で処理室1内の基板4に成膜ガスを供給したり、改質工程で気化器29a、29bからの成膜ガスの供給を停止させずに処理室1をバイパスするよう原料ガスバイパス管14a、原料回収トラップ16を介して排気するようにすることができる。

[0057] そして、処理室1内で基板4上にHfシリケート膜を形成する成膜工程と、成膜工程で形成したHfシリケート膜中の特定元素であるC、H等の不純物を反応物活性化ユニット11を用いたプラズマ処理により除去する改質工程と、前記バルブ20a、20b、21a、21b、22a、22b、23、24の開閉等を制御することにより、連続して複数回繰り返すようにして制御する制御装置25が設けられている。

[0058] 次に、上述した構成の基板処理装置を用いて半導体装置を製造する方法について説明する。

上記構成において、まず、供給管15に設けられたバルブ34を開き、プリコートガス供給ユニット32から供給したSiH₄又はSi₂H₆ガスをマスフローコントローラ33で流量

制御して未だ成膜が行われていない処理室1に導入し、CVD法により処理室1の内部に薄くSiO₂又はSi膜をプリコートしておく(プリコート工程)。なお、プリコート膜としてSiO₂膜を用いる場合は、同時に供給管52に設けられたバルブ58、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、酸素供給ユニット47から供給したO₂ガスをマスフローコントローラ55で流量制御して処理室1内に導入する。このとき、反応物活性化ユニット11は作動させず、O₂ガスは活性化させることなく供給する。

[0059] 次に図8に示すような成膜シーケンスにより基板上に高品質なHfシリケート膜を成膜する。

すなわち、図8(a)のシーケンスの場合、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1) Hf-(MMP)₄及びSi-(MMP)₄を希釈N₂と共に処理室1内にΔMt秒間導入する。これにより基板4上にHfシリケート膜を堆積させる。

(2) その後、希釈N₂の導入は継続したまま、Hf-(MMP)₄及びSi-(MMP)₄の導入を停止すると、処理室1内が希釈N₂によりΔIt秒間ページされる。

(3) 処理室1内のページ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内にΔRt秒間導入する。これにより、基板4上に形成されたHfシリケート膜よりC, H等の不純物を除去する。この間も希釈N₂は導入され続けている。

(4) 希釈N₂の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈N₂によりΔIt秒間ページされる。

(5) この(1)から(4)までのステップ(1cycle)を、Hfシリケート膜の膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまで(n cycle)繰り返す。なお、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマ酸素の代わりに、アルゴン、又は窒素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマアルゴン又はリモートプラズマ窒素を用いるようにしてもよい。

所望膜厚のHfシリケート膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

[0060] 図8(b)のシーケンスの場合、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ

2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

- (1) $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ を希釈 N_2 と共に処理室1内に ΔMt1 秒間導入する。
- (2) その後、希釈 N_2 の導入は継続したまま、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ の導入を停止すると、処理室1内が希釈 N_2 により ΔIt 秒間ページされる。
- (3) 処理室1内のページ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に ΔRt 秒間導入する。この間も希釈 N_2 は導入され続けている。
- (4) 希釈 N_2 の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈 N_2 により ΔIt 秒間ページされる。
- (5) 処理室1内のページ後、 $\text{Si}-(\text{MMP})_4$ を希釈 N_2 と共に処理室1内に ΔMt2 秒間導入する。
- (6) その後、希釈 N_2 の導入は継続したまま、 $\text{Si}-(\text{MMP})_4$ の導入を停止すると、処理室1内が希釈 N_2 により ΔIt 秒間ページされる。
- (7) 処理室1内のページ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に ΔRt 秒間導入する。この間も希釈 N_2 は導入され続けている。
- (8) 希釈 N_2 の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈 N_2 により ΔIt 秒間ページされる。
- (9) この(1)から(8)までのステップ(1cycle)により、基板4上に、C, H等の不純物が除去されたHfシリケート膜が形成され、Hfシリケート膜の膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまでこの(1)から(8)までのステップ(1cycle)を(n cycle)繰り返す。なお、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマ酸素の代わりに、アルゴン、又は窒素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得たリモートプラズマアルゴン又はリモートプラズマ窒素を用いるようにしてもよい。

所望膜厚のHfシリケート膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

[0061] 所定膜厚のHfシリケート膜の基板4への形成を、所定枚数の基板に対し繰り返し行った後、処理室1内に堆積した膜の膜厚が限度膜厚達したところで、クリーニング

工程に入る。クリーニング工程では、供給管53に設けられたバルブ59を開き、Ar供給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して、反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管54に設けられたバルブ60を開き、ClF₃供給ユニット49から供給したClF₃をマスフローコントローラ57で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、ClF₃を活性化させる。これにより塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)が生成される。塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)を発生させた後、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)をシャワーHEAD6を介して処理室1の内部に導入する。リモートプラズマで活性化されたF*又はCl*は、Hfシリケート膜とは実質的に反応することなくHfシリケート膜を通過し、SiO₂又はSiからなるプリコート膜と反応し、プリコート膜がバラバラに剥がれるため、その上部にあるHfシリケート膜をも一緒に取り除くことができる。その後、バージ工程により処理室1内に残留したクリーニングガスや、クリーニング時に生成された生成物やクリーニングにより剥がれた物質を取り除く。

[0062] 第4の実施形態：

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。

この第4の実施形態は、有機原料とリモートプラズマ酸素との交互供給によるALD(Atomic Layer Deposition)法によりアモルファス状態のHfO₂膜を形成する場合に本発明を適用したものである。

[0063] 図5(第2の実施形態)の装置を用いてALD法で成膜する方法について説明する。

[0064] まず、供給管15に設けられたバルブ34を開き、プリコートガス供給ユニット32から供給したSiH₄又はSi₂H₆ガスをマスフローコントローラ33で流量制御して未だ成膜が行われていない処理室1に導入し、CVD法により処理室1の内部に薄くSiO₂又はSi膜をプリコートしておく(プリコート工程)。なお、プリコート膜としてSiO₂膜を用いる場合は、同時に供給管52に設けられたバルブ58、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、酸素供給ユニット47から供給したO₂ガスをマスフローコントローラ55で流量制御して処理室1内に導入する。このとき、反応物活性化ユニット11は作動させず、O₂ガスは活性化させることなく供給する。

[0065] 続いて次のようなシーケンスにより成膜することとなる。なお、ガスの流し方は図6(第2の実施形態)に示したものと同一である。

すなわち、処理室1内に基板4を搬入し、処理室1内のサセプタ2上に基板4を載置し、基板4の温度が安定したら、

(1) Hf原料としてのHf—(MMP)₄を希釈N₂と共に処理室1内に ΔMt 秒間導入する。これにより基板4上にHf—(MMP)₄を吸着させる。

(2) その後、希釈N₂の導入は継続したまま、Hf—(MMP)₄の導入を停止すると、処理室1内が希釈N₂により ΔIt 秒間ページされる。

(3) 処理室1内のページ後、酸素をリモートプラズマユニット11により活性化させて得た2次原料としてのリモートプラズマ酸素を処理室1内に ΔRt 秒間導入する。これによりリモートプラズマ酸素と基板4上に吸着させたHf—(MMP)₄とを反応させて基板4上にHfO₂膜を形成する。この間も希釈N₂は導入され続けている。

(4) 希釈N₂の導入は継続したまま、リモートプラズマ酸素の導入を停止すると、処理室1内は再び希釈N₂により ΔIt 秒間ページされる。

(5) この(1)から(4)までのステップ(1cycle)を、HfO₂膜の膜厚が所望の値(厚さ)に到達するまで(n cycle)繰り返す。これにより所望の膜厚のHfO₂膜を形成することができる。

所望膜厚のHfO₂膜が基板4上に形成された後、基板4は処理室1より搬出される。

[0066] 所定膜厚のHfO₂薄膜の基板4への形成を、所定枚数の基板に対し繰り返し行った後、処理室1内に堆積した膜の膜厚が限度膜厚(約50～1000nm)達したところで、クリーニング工程に入る。クリーニング工程では、供給管53に設けられたバルブ59を開き、Ar供給ユニット48から供給したArをマスフローコントローラ56で流量制御して、反応物活性化ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、供給管54に設けられたバルブ60を開き、ClF₃供給ユニット49から供給したClF₃をマスフローコントローラ57で流量制御してArプラズマを発生させている反応物活性化ユニット11に供給し、ClF₃を活性化させる。これにより塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)が生成される。塩素ラジカル(Cl*)又はフッ素ラジカル(F*)を発生させた後、ラジカル供給管13に設けられたバルブ24を開き、塩素ラジカル(C

1*) 又はフッ素ラジカル(F*)をシャワー・ヘッド6を介して処理室1の内部に導入する。リモート・プラズマで活性化されたF*又はCl*は、HfO₂膜を通過し、SiO₂又はSiからなるプリコート膜と反応し、プリコート膜がバラバラに剥がれるため、その上部にあるHfO₂膜をも一緒に取り除くことができる。その後、ページ工程によりこれらの生成物を取り除く。

[0067] なお、上記実施形態では、CVD法又はALD法により、原料としてHf-(MMP)₄を用い、High-k膜としてHfO₂を成膜する場合やHf-(MMP)₄とSi-(MMP)₄とを用いてHfシリケート膜を成膜する場合について説明したが、この他、HfCl₄やTDEAHf(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)を用い、HfO₂を成膜する場合や、TMA(Al(CH₃)₃)を用い、Al₂O₃を成膜する場合等、High-k膜全般の成膜に適用できる。さらに、High-k膜の成膜に限らず、Ta, Ti, Ru等を含む原料を用い、金属膜や金属酸化膜や金属窒化膜を成膜する場合等にも適用できる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、セルフクリーニングを行う必要性がある半導体装置の製造方法に利用することができる。

請求の範囲

[1] 処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と、
前記プリコート後の前記処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、
前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、
前記クリーニング工程では、前記反応物質を、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜と実質的に反応させることなく、前記プリコート膜と反応させて、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

[2] 処理室内部に基板に対して成膜する膜とは異なるプリコート膜をプリコートする工程と、
前記プリコート後の処理室内で基板に対して成膜を行う工程と、
前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、
前記クリーニング工程では、前記成膜工程で前記処理室内に付着した膜のエッティングレートよりも、前記プリコート膜のエッティングレートの方が高くなるようにして、前記処理室内に付着した膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

[3] 基板処理室内にHigh-k膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、
前記プリコートした処理室内で基板に対してHigh-k膜の成膜を行う工程と、
前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、
前記クリーニング工程では、クリーニング温度を、前記反応物質が前記処理室内に付着したHigh-k膜とは実質的に反応せず、前記プリコート膜と反応する程度の温度とすることにより、前記処理室内に付着したHigh-k膜を前記プリコート膜ごと除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

[4] 基板処理室内にHigh-k膜以外の材料からなるプリコート膜をプリコートする工程と、
前記プリコートした処理室内で基板に対してHigh-k膜の成膜を行う工程と、
前記成膜後の処理室内に反応物質を供給して前記処理室内をクリーニングする工程とを有し、
前記クリーニング工程では、クリーニング温度を100° C以上400° C以下の範囲内の温度とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[5] 請求項1記載の半導体装置の製造方法において、成膜工程では、High-k膜の成膜を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

[6] 請求項5記載の半導体装置の製造方法において、High-k膜とは、Hfを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[7] 請求項6記載の半導体装置の製造方法において、Hfを含む膜とは、HfO₂膜又はHfシリケート膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[8] 請求項5記載の半導体装置の製造方法において、プリコート工程ではSiを含む膜をプリコートすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[9] 請求項8記載の半導体装置の製造方法において、Siを含む膜とは、SiO₂、Si又はSiCからなる群から選択される少なくとも1種類の膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[10] 請求項8記載の半導体装置の製造方法において、クリーニング工程で用いる反応物質とは、F又はClを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

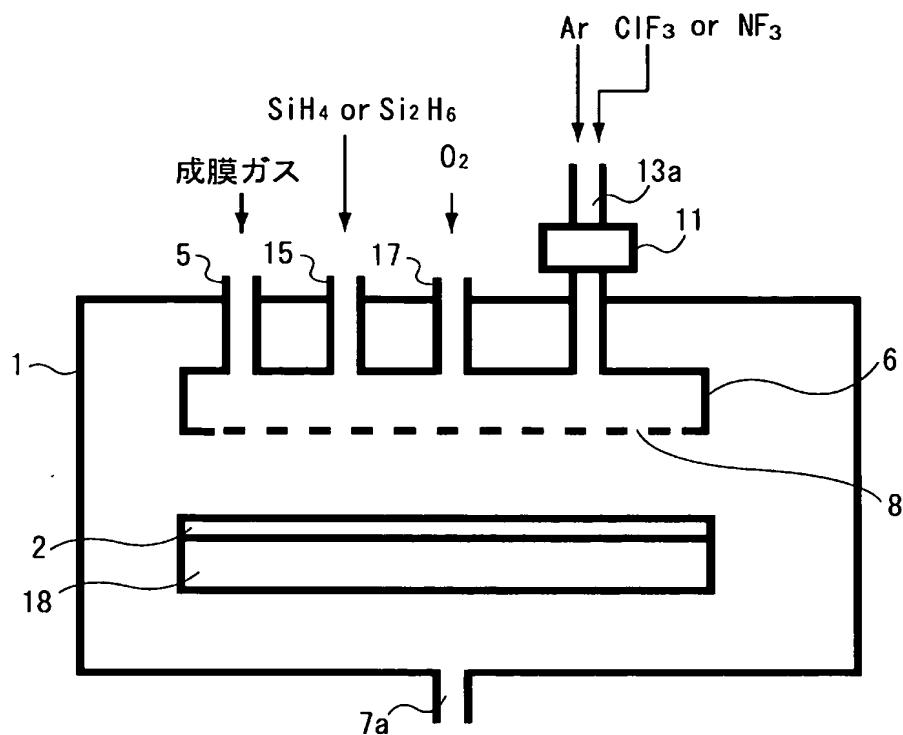
[11] 請求項8記載の半導体装置の製造方法において、クリーニング工程で用いる反応物質とは、F又はClを含むガスをプラズマにより活性化させて得た活性種であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[12] 請求項8記載の半導体装置の製造方法において、クリーニング工程で用いる反応物質とは、F又はClを含むガスとArとの混合ガスをプラズマにより活性化させて得た活性種であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

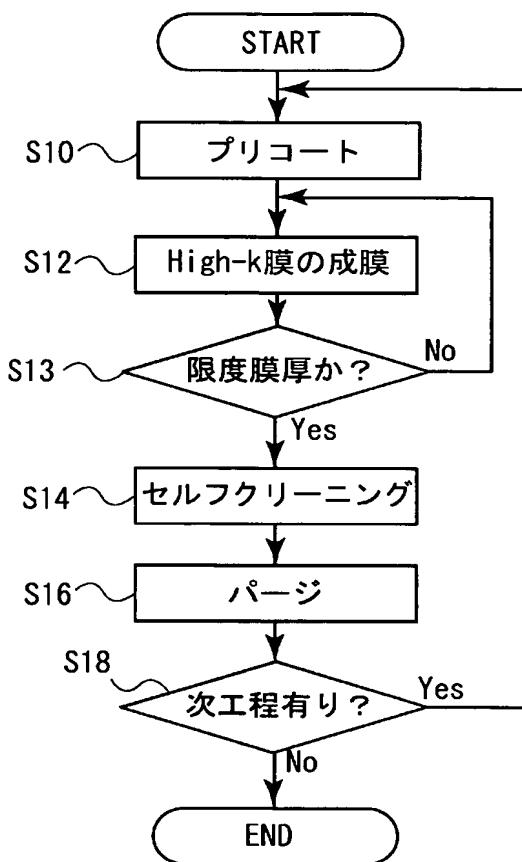
[13] 請求項8記載の半導体装置の製造方法において、クリーニング工程で用いる反応物質とは、F*又はCl*であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

- [14] 請求項8記載の半導体装置の製造方法において、クリーニング工程では、クリーニング温度を100° C以上400° C以下の範囲内の温度とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
- [15] 請求項10記載の半導体装置の製造方法において、処理室内部にはAl製の部材が存在することを特徴とする半導体装置の製造方法。
- [16] 請求項10記載の半導体装置の製造方法において、処理室はコールドウォールタイプであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

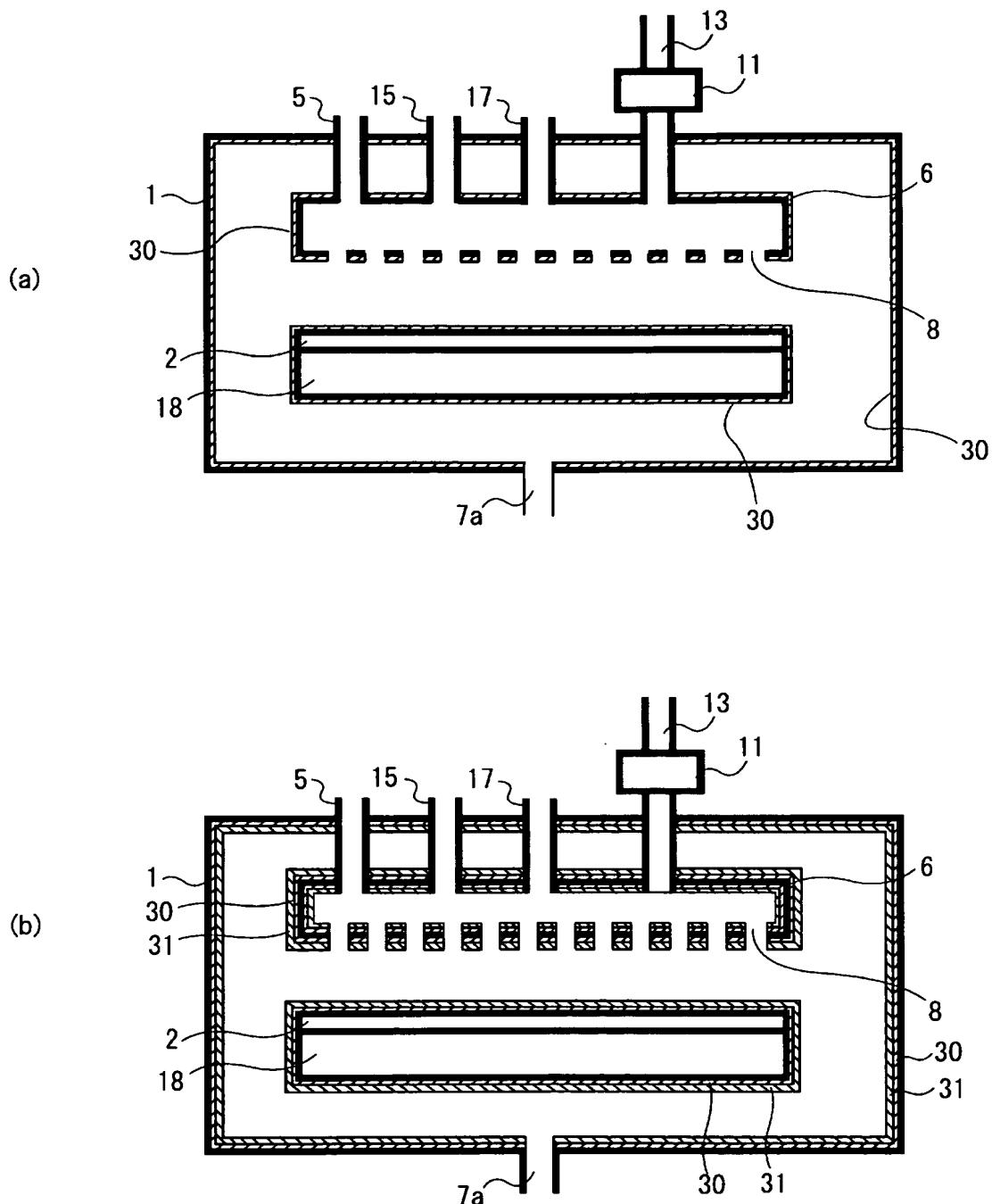
[図1]



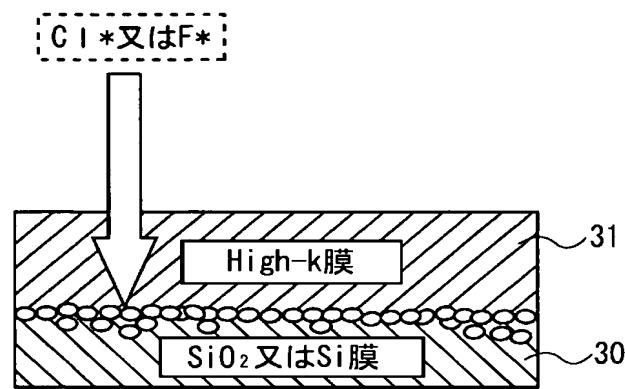
[図2]



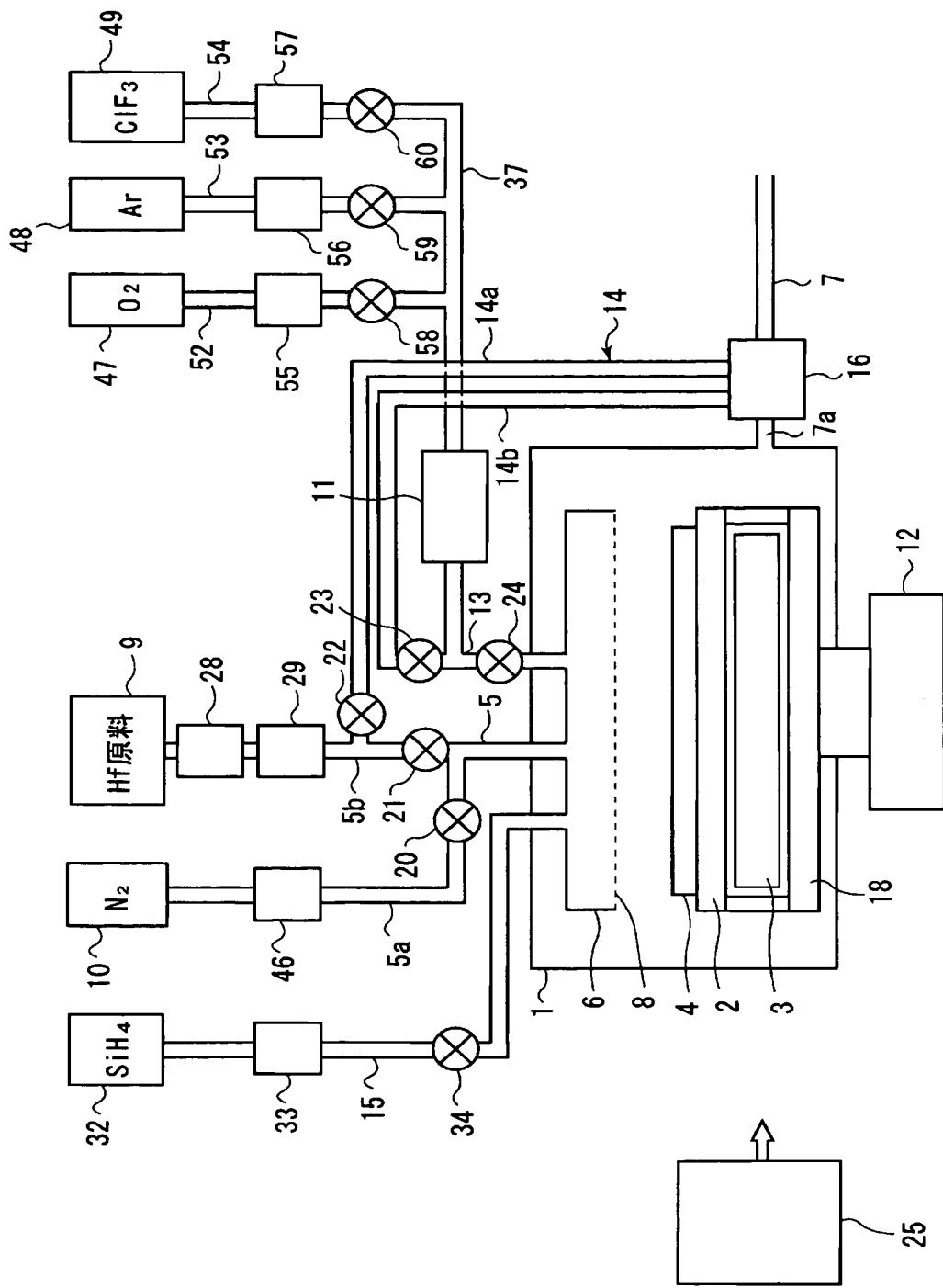
[図3]



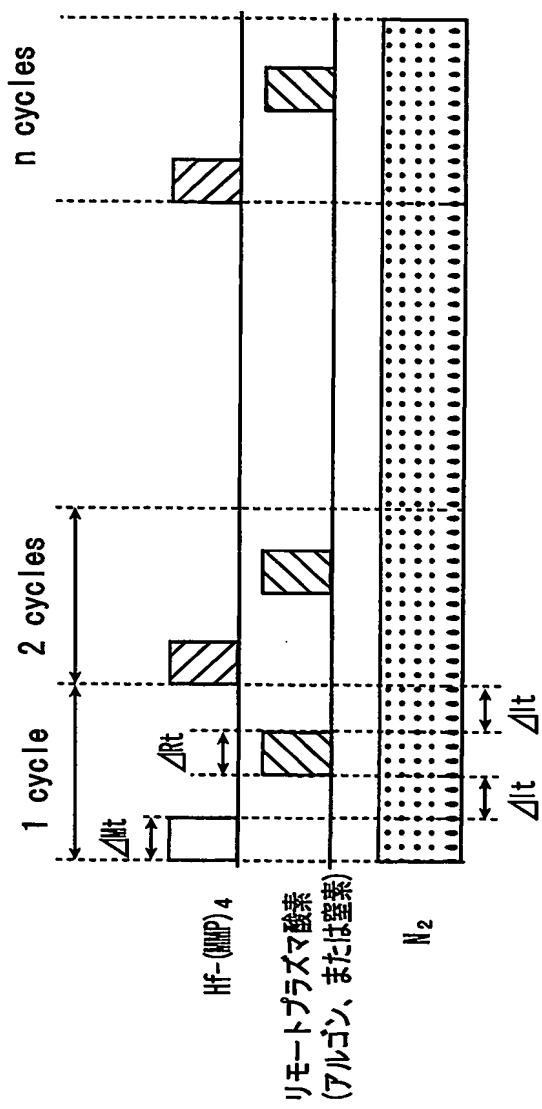
[図4]



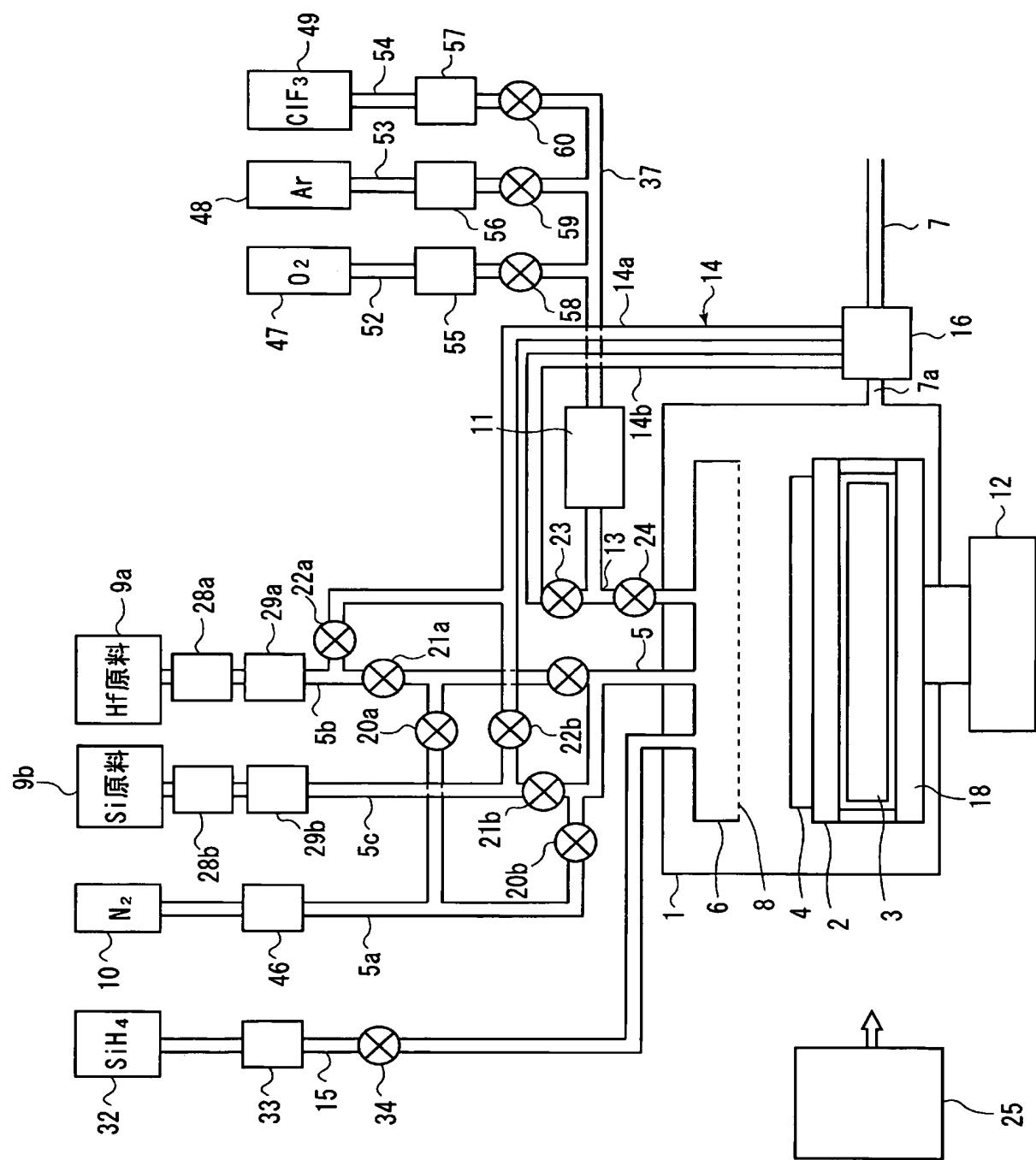
[図5]



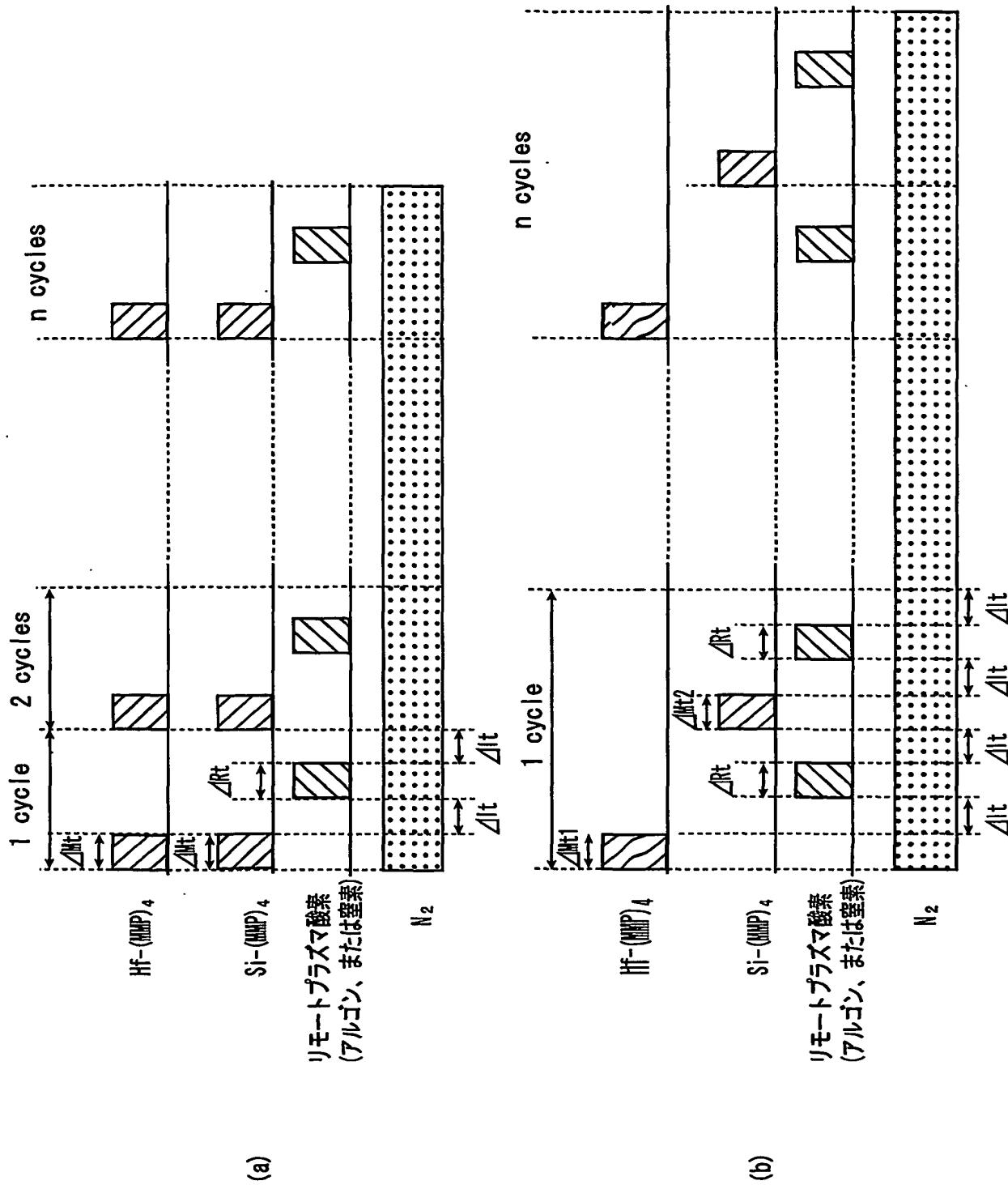
[図6]



[図7]



[図 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/3065, C23C16/44, H01L21/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/3065, C23C16/44, H01L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-89859 A (Toshiba Corp.), 03 April, 2001 (03.04.01), Par. Nos. [0011], [0016] to [0024] & KA 2001050510 A & TW 473554 A	1, 2 3-16
Y	JP 2004-39788 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 05 February, 2004 (05.02.04), Par. Nos. [0024], [0025], [0036] to [0057] (Family: none)	3-16
A	JP 2003-51452 A (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 21 February, 2003 (21.02.03), Par. Nos. [0021] to [0026], [0036] to [0038], [0061] (Family: none)	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2005 (02.06.05)Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003983

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-123271 A (Hitachi, Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Par. Nos. [0011] to [0020] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.7 H01L21/3065, C23C16/44, H01L21/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.7 H01L21/3065, C23C16/44, H01L21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-89859 A (株式会社東芝) 2001.04.03, 【0011】【0016】-【0024】	1, 2
Y	& KA 2001050510 A & TW 473554 A	3-16
Y	JP 2004-39788 A (株式会社日立国際電気) 2004.02.05, 【0024】【0025】【0036】-【0057】 (ファミリーなし)	3-16

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4R 9169

今井 拓也

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2003-51452 A (株式会社日立国際電気) 2003.02.21, 【0021】-【0026】【0036】-【0038】【0061】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2001-123271 A (株式会社日立製作所) 2001.05.08, 【0011】-【0020】 (ファミリーなし)	1-16